

11

DERWENT-ACC-NO: 1997-537306

DERWENT-WEEK: 200221

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Oxidised waxes used for forming coatings on eg. floors or citrus fruits
- prepared by oxidising molten high molecular weight metallocene poly:olefin(s)

INVENTOR-NAME: DECKERS, A; KINGMA, A J ; MOLL, U ; WEBER, W

PRIORITY-DATA: 1996DE-1017230 (April 30, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 19617230 A1	November 6, 1997	N/A	009	C08L 023/04
US 6348547 B1	February 19, 2002	N/A	000	C08F 008/06
WO 9741158 A1	November 6, 1997	G	022	C08F 008/06
EP 896591 A1	February 17, 1999	G	000	C08F 008/06
CN 1216998 A	May 19, 1999	N/A	000	C08F 008/06
EP 896591 B1	October 20, 1999	G	000	C08F 008/06
DE 59700596 G	November 25, 1999	N/A	000	C08F 008/06
ES 2139456 T3	February 1, 2000	N/A	000	C08F 008/06
JP 2000509417	July 25, 2000	N/A	021	C08F 008/06
W	November 6, 2000	N/A	000	C08F 008/06
KR 2000065106				
A				

INT-CL (IPC): A23B007/16; C08F008/06 ; C08L023/04 ; C08L091/06 ;
C09D123/30 ;
C09G001/08

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19617230A

BASIC-ABSTRACT: The oxidised waxes prepared by the oxidation of polyolefins with weight average molecular weight (Mw) of 1000-4000 g/mole that have been prepared using metallocene catalysts. The preparation of these waxes by this method is also claimed, where the polyolefins are oxidised at 140-350 deg. C using reagents containing oxygen.

USE - The waxes are used in coating materials, floor care products or citrus fruit coatings (claimed).

ADVANTAGE - Oxidised polyethylene waxes with high molecular weights, high acid and saponification values, high hardness values and high m.p.s. are obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 896591B

EQUIVALENT-ABSTRACT: The oxidised waxes prepared by the oxidation of polyolefins with weight average molecular weight (Mw) of 1000-4000 g/mole that have been prepared using metallocene catalysts. The preparation of these waxes by this method is also claimed, where the polyolefins are oxidised at 140-350 deg. C using reagents containing oxygen.

USE - The waxes are used in coating materials, floor care products or citrus fruit coatings (claimed).

ADVANTAGE - Oxidised polyethylene waxes with high molecular weights, high acid and saponification values, high hardness values and high m.pts. are obtained.

The oxidised waxes prepared by the oxidation of polyolefins with weight average molecular weight (Mw) of 1000-4000 g/mole that have been prepared using metallocene catalysts. The preparation of these waxes by this method is also claimed, where the polyolefins are oxidised at 140-350 deg. C using reagents containing oxygen.

USE - The waxes are used in coating materials, floor care products or citrus fruit coatings (claimed).

ADVANTAGE - Oxidised polyethylene waxes with high molecular weights, high acid and saponification values, high hardness values and high m.pts. are obtained.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 196 17 230 A 1

(51) Int. Cl. 6:

C 08 L 23/04

C 08 L 91/06

C 09 D 123/30

C 09 G 1/08

A 23 B 7/16

- (21) Aktenzeichen: 196 17 230.6
(22) Anmeldetag: 30. 4. 96
(43) Offenlegungstag: 6. 11. 97

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Deckers, Andreas, Dr., 55234 Flomborn, DE; Kingma,
Arend Jouke, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Moll,
Ulrich, Dr., 67487 St. Martin, DE; Weber, Wilhelm,
Dr., 67435 Neustadt, DE

(54) Oxidierte Metallocen-Polyolefin-Wachse

(57) Oxidierte Wachse erhältlich durch Oxidation von, mittels
Metallocenkatalyse erhältlichen, Polyolefinen eines Molekülgewichts Mw im Bereich von 1000 bis 40000 g/Mol.

DE 196 17 230 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereicht n Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 045/261

DE 196 17 230 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft oxidierte Wachse erhältlich durch Oxidation von, mittels Metallocenkatalyse erhältlichen, Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol. Die mittels 5 Metallocenkatalyse erhältlichen Polyolefine werden im folgenden der Einfachheit halber als Metallocen-Polyolefine bezeichnet.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von oxidierten Polyolefinwachsen durch Oxidation von Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol mit sauerstoffhaltigen Agenzien bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, sowie die Verwendung von 10 oxidierten Wachsen als oder in Überzugsmassen, als oder in Bodenpflegemittel, sowie die Verwendung von oxidierten Polyolefinwachsen als oder in Überzugsmassen für Zitrusfrüchte.

Oxidierte Polyolefinwache sind bereits bekannt. Sie werden im allgemeinen durch Oxidation von, in der Regel niedermolekarem, Ziegler-Polyethylen, Phillips-Polyethylen (PE-HD) oder auch Hochdruckpolyethylen (PE-LD) mit Luft oder reinem Sauerstoff erhalten, Kunststoff-Handbuch, Bd 4, S. 161 ff. Carl-Hanser-Verlag, 15 1969.

Derartige oxidierte Wachse finden bereits Verwendung als Überzugsmasse für verschiedene Anwendungsbiete, beispielsweise bei der Oberflächenbehandlung von Fußböden oder Zitrusfrüchten.

Bei der Polyolefinwachs-Oxidation bilden sich unter anderem Carboxyl-Gruppen in oder an den Polymerketten des Ausgangspolyolefins, deren Anzahl über die sogenannte Säurezahl bestimmt werden kann. Eine hohe 20 Säurezahl der Wachse ist generell von Vorteil, da die Wachse besser dispergierbar und applizierbar sind.

Bei der Oxidation von bekannten Phillips-Polyethylen-, Ziegler-Polyethylen- oder insbesondere Hochdruckpolyethylen-Wachsen beobachtet man eine starke Reduktion der Schmelzpunkte der oxidierten Wachse im Vergleich zum Ausgangspolymeren, die einhergeht mit einer unerwünschten Verminderung der Härte im 25 oxidierten Wachs. Gerade aber für den Einsatz als oder in Überzugsmassen, beispielsweise in Fußbodenpflegemitteln oder bei der Zitrusfruchtekonservierung, ist eine hohe Härte und somit ein hoher Schmelzpunkt, der oxidierten Wachse von Vorteil.

Ferner bildet sich bei der Oxidation der bekannten Polyolefinwache ein ungünstiges Verhältnis aus Säurezahl zu Verseifungszahl von < 1 : 1 aus, das in der Regel die Dispergierbarkeit der Wachse in wässrigen Medien ungünstig beeinflußt. Eine Verbesserung der Dispergierbarkeit ist im allgemeinen durch Anhebung von Säurezahl und Verseifungszahl möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, den genannten Nachteilen abzuheben, und insbesondere oxidierte Polyolefinwache mit relativ hohem Molekulargewicht und gleichzeitig großer Säurezahl, großer Verseifungszahl und vergleichsweise hoher Härte und mit hohem Schmelzpunkt zur Verfügung zu stellen.

Weiterhin war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Oxidationsverfahren von Polyolefinen zur 35 Verfügung zu stellen, welches oxidierte Polyolefinwache mit den soeben genannten erwünschten Eigenschaften zugänglich macht.

Demgemäß wurden oxidierte Wachse erhältlich durch Oxidation von, mittels Metallocenkatalyse erhältlichen, Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol und ein Verfahren zur Herstellung von oxidierten Polyolefinwachsen durch Oxidation von Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 40 1000 bis 40 000 g/mol mit sauerstoffhaltigen Agenzien bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefine solche einsetzt, die mittels Metallocenkatalyse erhältlich sind gefunden.

Weiterhin wurde die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in Überzugsmassen, die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in Bodenpflegemittel und die Verwendung von oxidierten Wachsen als oder in 45 Überzugsmassen für Zitrusfrüchte gefunden.

Die den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine haben ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w , bestimmt mit der Methode der Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 135°C mit Polyethylen- oder Polypropylenstandard, im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20 000 g/mol. Die Dispersität M_w/M_n der den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine, 50 gemessen mit der Methode der GPC wie beschrieben, liegt im allgemeinen im Bereich von 1,5 bis 3,0, vorzugsweise im Bereich von 1,8 bis 2,5.

Die den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine können durch die Polymerisation der entsprechenden Monomeren in Gegenwart von Metallocenkatalysatoren (Metallocenkatalyse) erhalten werden.

Gut geeignete Monomere sind Ethylen und C₃- bis C₁₀-Alk-1-ene, also Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 55 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen. Vorzugsweise verwendet man Ethylen und/oder Propylen als Monomeren.

Die Monomeren können homopolymerisiert werden, oder in jedem Verhältnis miteinander copolymerisiert werden. Bevorzugte Polyolefine die den oxidierten Wachsen zugrunde liegen sind Ethylenhomopolymerate mit einer Dichte im Bereich von 0,90 bis 0,98 g/cm³, vorzugsweise im Bereich von 0,94 bis 0,97 g/cm³ und einem M_w , bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20 000 g/mol.

Weiterhin eignen sich als Ausgangspolyolefine Ethylen/C₃- bis C₁₀-Alk-1-en-copolymerate mit einem Gesamt-Gehalt an, auf das Alk-1-en oder die Alk-1-ene zurückgehenden, Struktureinheiten im Copolymeren im Bereich von 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 mol-%, bezogen auf das Copolymer. Bevorzugte Ethylen/Alk-1-en-copolymerate sind Ethylen/Propylen-Copolymerate mit einem Gehalt an, auf 65 das Propylen zurückgehenden Struktureinheiten im Copolymerate im Bereich von 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf das Copolymerat. Die Copolymerate haben im allgemeinen in M_w , bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol,

vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20 000 g/mol.

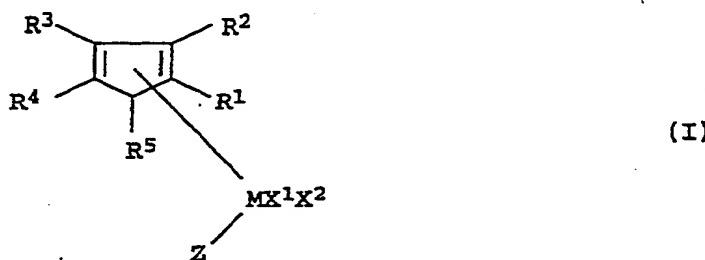
Weitere bevorzugte Polyolefine, die den oxidierten Wachsen zugrunde liegen sind isotaktisches Propylen-Homopolymerisate mit einem Pentadengehalt mmmmm an isotaktischen Pentaden, bestimmt mit der Methode der ^{13}C -NMR-Spektroskopie, im Bereich von 90 bis 98% und einem M_w , bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 2000 bis 20 000 g/mol.

Außerdem eignen sich auch Copolymerisate des Propylens mit Ethylen und/oder C_4 - bis C_{10} -Alk-1-enen als Basispolyolefine. Diese Propylen-copolymerisate haben üblicherweise einem Gesamt-Gehalt an, auf das Ethylen und/oder die C_4 - bis C_{10} -Alk-1-ene zurückgehenden, Struktureinheiten im Copolymeren im Bereich von 0,1 bis 15 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 mol-%, bezogen auf das Copolymer. Bevorzugte Propylen-copolymeren sind Propylen/Ethylen-Copolymerisate mit einem Gehalt an, auf das Ethylen zurückgehenden Struktureinheiten im Copolymerisat im Bereich von 0,1 bis 10 mol-%, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 mol-%, bezogen auf das Copolymerisat. Die Propylen-copolymerisate haben im allgemeinen ein M_w , bestimmt mit der Methode der GPC wie oben beschrieben, im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 20 000 g/mol.

Die Monomeren werden in Gegenwart von Metallocenkatalysatoren homo- oder copolymerisiert (Metall-ocenkatalyse).

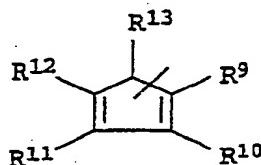
Unter Metallocenkatalysatoren sind hier Stoffe zu verstehen, die im allgemeinen durch die Kombination einer Übergangsmetallverbindung oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen, vorzugsweise des Titans, Zirkoniums oder Hafniums, die mindestens einen Liganden enthält, der im weitesten Sinne ein Derivat des Cyclopentadienylliganden ist, mit einem Aktivator, auch Cokatalysator oder metalloceniumionenbildende Verbindung genannt, entsteht und im allgemeinen gegenüber den beschriebenen Monomeren polymerisationsaktiv sind. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in EP-A 0 545 303, EP-A 0 576 970 und EP-A 0 582 194 beschrieben. Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile im allgemeinen

A) einen Metallocenkomplex oder mehrere Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram,
 X^1, X^2 Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, $-OR^6$ oder $-NR^6R^7$,
 wobei R^6, R^7 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkyaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1
 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,
 R^1 bis R^5 Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als
 Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte
 Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^8)_3$ mit
 R^8 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,
 für X^1, X^2 oder



steht,

wobei die Reste

R^9 bis R^{13} Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl
 als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei
 benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder
 $Si(R^{14})_3$ mit

R^{14} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

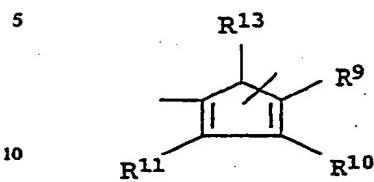
R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[Y(R^{15})(R^{16})]_n - E -$ bilden, in der

Y gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{15}, R^{16} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

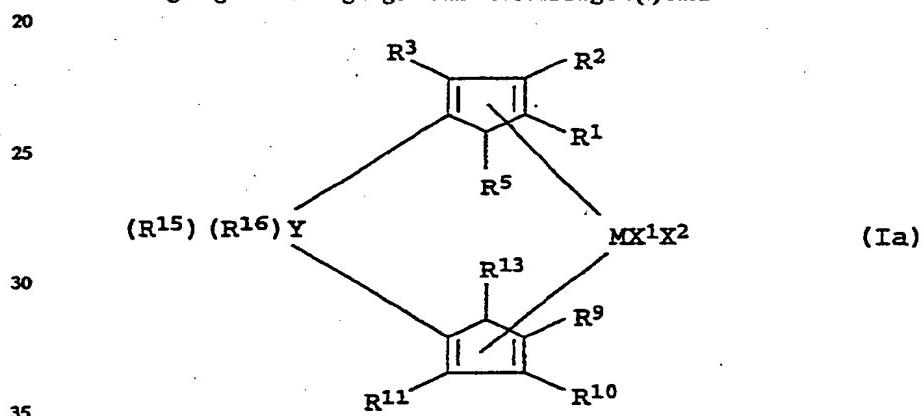
n für die Zahl n 1, 2, 3 oder 4,

E für

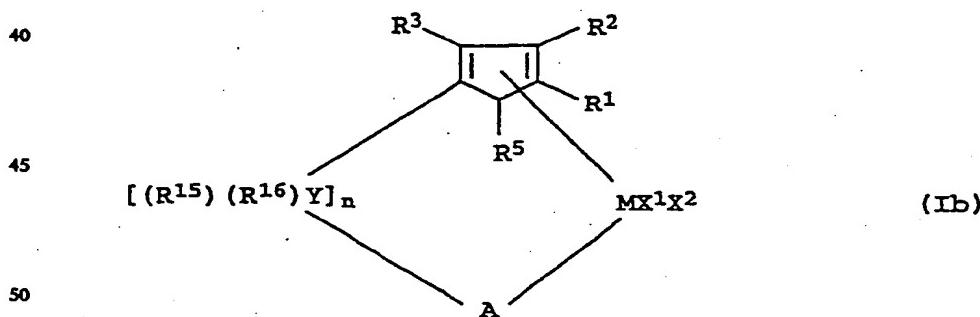


oder A steht, wobei A = O-, -S-, > NR¹⁷ oder > PR¹⁷ bedeutet,
mit R¹⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R¹⁸)₃,
mit R¹⁸ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder Alkylaryl
und

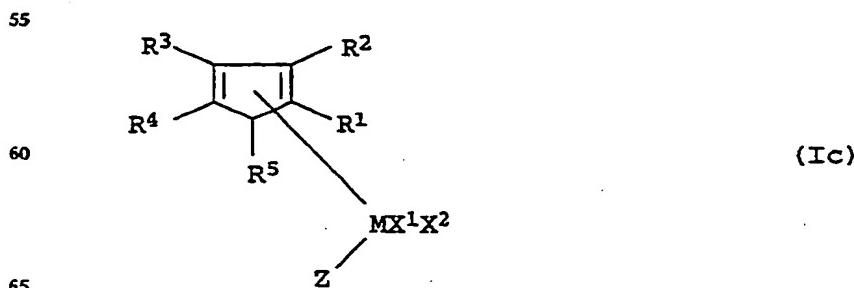
B) eine metalloceniumionenbildende Verbindung.
Gut geeignete Übergangsmetallverbindungen (I) sind



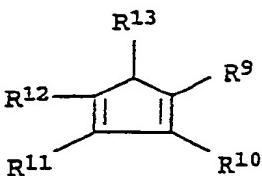
und



und



worin Z für X¹, X² oder für



steht, wobei R⁴ und Z keine
Gruppierung

— [Y (R¹⁵) (R¹⁶)]_n — E —

bilden.

Unter der Bezeichnung Metallocenkomplex oder Metallocen werden also nicht nur die Bis(η -cyclopentadienyl)-Metall-Komplexe und deren Derivate verstanden.

Die Reste X¹, X² können gleich oder verschieden sein, bevorzugt sind sie gleich.

Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind diejenigen besonders geeignet, in denen R¹ und R⁹ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen,

R⁵ und R¹³ gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen, R², R³, R¹⁰ und R¹¹ die Bedeutung R³ und R¹¹ C₁- bis C₄-Alkyl, R² und R¹⁰ Wasserstoff haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie R¹⁰ und R¹¹ gemeinsam für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,

R¹⁵, R¹⁶ für C₁- bis C₈-Alkyl,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium,

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff und

X¹, X² für Chlor oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen.

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u. a.

Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid,

Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-tert.butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,

Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,

Dimethylsilandiylbis(-3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl,

Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindeny)]-zirkoniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindeny)]hafniumdichlorid,

Dimethylsilandiylbis[3,3'-(2-methylbenzindeny)]zirkoniumdimethyl.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Ib) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen M für Titan oder Zirkonium,

X¹, X² für Chlor oder C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen,

Y für Silicium oder Kohlenstoff steht, wenn n = 1 ist oder für Kohlenstoff, wenn n = 2 ist,

R¹⁵, R¹⁶ für C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- und C₆-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl,

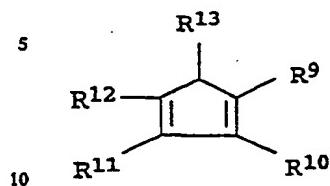
A für —O—, —S—, > NR¹⁷

und

R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders gut geeignet, in denen Z für X¹ oder X² steht und X¹ und X² gleich sind. Vorzugswise ist dann X¹, X² Halogen oder C₁- bis C₄-Alkyl und R¹ bis R⁵ in (Ic) steht

dann für C₁–C₄-Alkyl
Wenn Z in (Ic) für



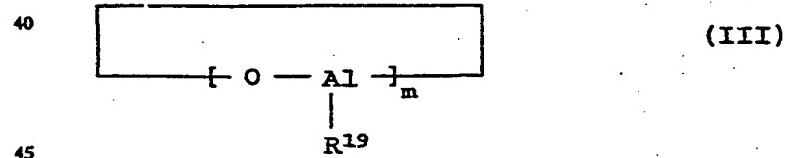
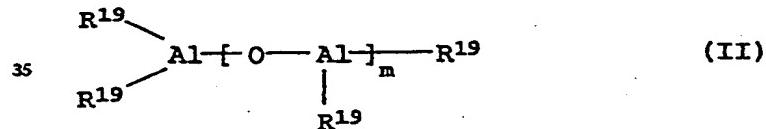
steht,
bedeutet X¹, X² vorzugsweise Halogen oder C₁- bis C₄-Alkyl und R¹ bis R⁵ sowie R⁹ bis R¹³ stehen vorzugsweise
15 für Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, insbesondere
Octadecyl.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen (Ic) sind Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl, Penta-
20 methylcyclopentadienyltitantrichlorid und Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Biscyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(n-Octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdi-
chlorid.

Die Synthese derartiger Übergangsmetallverbindungen (I) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen,
wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten Cycloalkenylianionen mit Halogeniden der Übergangsmetalle,
beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram
25 bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind unter anderem in Journal of Organometallic Chemistry, Bd. 369 (1989), Seiten 359 bis 370 beschrieben.

Metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in WO 95/14044 beschrieben.

Gut geeignet sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel
30 (II) oder (III)



wobei R¹⁹ eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

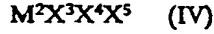
Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer
50 Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 284 708 und der US A 4,794,096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

55 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe und die oligomeren Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 1 : 1 bis 10⁵:1, insbesondere im Bereich von 100 : 1 bis 1000:1, liegt.

Als metalloceniumionenbildende Verbindung B) können auch Koordinationskomplexverbindungen, aus der
60 Gruppe der starken, neutralen Lewissäuren eingesetzt werden.

Als starke neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel IV



65 bevorzugt, in der
M² ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise
B,
X³, X⁴ und X⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder

Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkyrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, wie Fluoraryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), in der X^3 , X^4 und X^5 gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)boran. Diese Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt und beispielsweise in der WO 93/3067 beschrieben.

Es hat sich als besonders geeignet erwiesen, wenn das molare Verhältnis von Bor aus der metalloceniumionenbildenden Verbindung zu Übergangsmetall aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 0,1 : 1 bis 10 : 1 liegt, insbesondere im Bereich von 1 : 1 bis 5 : 1.

Die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) werden üblicherweise für sich alleine, im Gemisch miteinander oder im Gemisch mit metallorganischen Verbindungen der ersten bis dritten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, beispielsweise n-Butyllithium, Di-n-butyldimagnesium, Butyloctylmagnesium, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Diisobutylaluminumhydrid verwendet, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten zueinander im allgemeinen nicht kritisch ist.

Vorzugsweise verwendet man C_1 - bis C_{10} -Alkylalumininoxane als metalloceniumionenbildende Verbindung B) und insbesondere Methylaluminoxan.

Die Herstellung der Polymeren aus den olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann in den üblichen Reaktoren entweder kontinuierlich oder vorzugsweise diskontinuierlich erfolgen.

Geeignete Reaktoren sind unter anderem kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinandergeschalteten Rührkesseln verwenden kann. Die Polymerisationsreaktionen lassen sich in der Gasphase, in Suspension, in flüssigen und in überkritischen Monomeren oder in inertnen Lösungsmitteln durchführen.

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch. Drücke von 0,1 bis 500000 kPa, vorzugsweise 100 bis 250 000 und insbesondere 100 bis 100 000 kPa, Temperaturen von 0 bis 450°C, vorzugsweise 20 bis 250°C und insbesondere 50 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

Das mittlere Molekulargewicht der Polymeren kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Molekulargewichtsreglern, wie Wasserstoff, welche im allgemeinen zu einer Reduzierung des Molekulargewichts des Polymeren führt oder durch Variation der Polymerisationstemperatur, wobei hohe Polymerisationstemperaturen üblicherweise zu reduzierten Molekulargewichten führen.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyolefinwachsen mittels Metallocenkatalyse sind in WO 88/02009 (Hochdruckverfahren) und in EP-A 0 321 851, EP-A 0 416 566 und EP-A 0 571 882 beschrieben.

In einem bevorzugten Verfahren stellt man insbesondere Polyethylenwachse durch Polymerisation von Ethylen unter Hochdruckbedingungen her. Dazu wird das Ethylen und ggf. falls erwünscht weitere C_3 - bis C_{10} -Alk-1-ene auf Drücke oberhalb 50000 kPa, bevorzugt 100000 bis 350000 kPa komprimiert. Um die Polymerisation einzuleiten gibt man nun Katalysatorlösung, die einen geeigneten Aktivator (beispielsweise Aluminiumalkyl und/oder Metylaluminoxan) bzw. ein Borat (z. B. N,N-Dimethylalaniminiumtetrakis(pentafluorophenyl)borat enthält, hinzu. Dabei steigt die Reaktionstemperatur im allgemeinen auf Werte bis zu 300°C an, vorzugsweise auf 200 bis 250°C. Die Reaktorform ist an sich unkritisch, denkbar sind der kontinuierlich betriebene Rohrreaktor bzw. der kontinuierlich betriebene gerührte Autoklav. Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Polyolefinoxide ist insbesondere das Katalyzatorsystem Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkondichlorid aktiviert mit N,N-Dimethylalaniminiumtetrakis(pentafluorophenyl)borat sehr gut geeignet.

Die Oxidation der, den oxidierten Wachsen zugrunde liegenden Polyolefine kann mit Sauerstoff, sauerstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise Luft durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man Luft zur Oxidation der Polyolefine. Zur Unterstützung der Oxidation kann man organische Peroxide, wie z. B. Diterbutylperoxid zugeben; auch die Zugabe von Schwermetallsalzen wie Mangancacetat ist denkbar.

Geeignete Oxidationsverfahren für Polyolefinwachse sind beispielsweise aus DE-A-20 35 706 bekannt.

In einem bevorzugten Verfahren setzt man das erfundungsgemäße Metallocen-Polyolefin, vorzugsweise ein Ethylenhomopolymerisat, in einem Rohrreaktor oder einem gerührten Autoklaven bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, vorzugsweise 150 bis 250°C und einem Druck im Bereich von 100 bis 20000 kPa, vorzugsweise im Bereich von 500 bis 4000 kPa mit sauerstoffhaltigen Gasen, vorzugsweise Luft um. Die zugeführte Sauerstoffmenge liegt dann in der Regel im Bereich von 0,1 bis 1000 l Sauerstoff/hxkg Wachs, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 50 l Sauerstoff/hxkg Wachs.

Die erhältlichen oxidierten Polyolefinwachse, insbesondere die oxidierten Wachse aus Ethylenhomopolymerisat, haben ein Verhältnis von Säurezahl zu Verseifungszahl im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 4, vorzugsweise im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 2.

Die Säurezahl wurde mittels Titration nach DIN 53402 bestimmt. Die Verseifungszahl wurde mittels Titration nach DIN 53401 bestimmt. Geeignete Säurezahlen sind 1–150 g KOH/g, bevorzugt 10–50 g KOH/g und besonders bevorzugt 15–30 g KOH/g. Der Schmelzpunkt der erfundungsgemäßen oxidierten Wachse, bestimmt mit der Methode der Differential Scanning Calorimetry (DSC), nach DIN 51007 liegt üblicherweise im einem Bereich von 90 bis 125°C, vorzugsweise in einem Bereich von 110 bis 125°C.

Die Härte der erfundungsgemäßen oxidierten Wachse bestimmt mit der Methode der Kugeldruckhärte, nach DIN 50133 liegt üblicherweise in einem Bereich von 800 bis 2000 N/mm², vorzugsweise in einem Bereich von 1000 bis 1500 N/mm².

Üblicherweise liegt die Viskosität der erfundungsgemäßen oxidierten Wachse, gemessen mit der Methode Ubbelohde-Schmelzviskosität bei 140°C nach DIN 51562 im Bereich von 100 bis 10 000 cst, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 5000 cst.

Die erfundungsgemäßen Wachs eignen sich gut als Überzugsmasse oder als Komponenten in Überzugsmassen.

Die Überzugsmasse zeichnet sich in der Regel durch ihre hohe Härte und ihren hohen Glanz aus.

Beispiele

- 5 Für die erfindungsgemäßen Beispiele wurden Homo-Polyethylen Wachse, die man durch Polymerisation von Ethylen im Hochdruck hergestellt hat verwendet. Die Polymerisation wurde in einem kontinuierlich betriebenen 1-l-Hochdruckautoklaven mit Rührmotor durchgeführt. Ethylen und Wasserstoff wurden unter Druck kontinuierlich in den Autoklaven geleitet, wobei der Polymerisationsdruck im Innern des Autoklaven auf 150000 kPa geregelt wurde. In einem separaten Ansatzbehälter wurden die Lösungen von Trisobutylaluminium in Heptan, 10 sowie N,N-Dimethylaminiumtetrakis(pentafluorphenyl)borat in Toluol zu einer Lösung von Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirconiumdichlorid im molaren Verhältnis Zr:Al 1 : 400 und Zr:B 1 : 1,2 gegeben. Anschließend wurde sofort, ohne weiter Verweilzeit, die aktive Katalysatorlösung kontinuierlich in den Autoklaven dosiert und die Reaktionstemperatur bei 240°C gehalten. Die Wasserstoffdosierung betrug 120 l/h. Die Ausgangswachse haben folgende Eigenschaften:

15

Probe	Fp 1) [°C]	Härte 2) [N/mm²]	Viskosität [140°C] 3) [cst.]
1	128,3	1170	350
1V*)	128,7	1270	380

*) Ziegler-Polyethylen-Wachs PE 130 der Fa. Hoechst

25

- 1) gemessen nach DIN 51007
- 2) gemessen nach DIN 50133
- 3) gemessen nach DIN 51562

35

Beispiele 1, 1V

- Die Oxidationen der Wachse 1 und 1V (siehe Tabelle oben) wurden in einem gerührten (Impellerrührer) 1-l-Stahlautoklaven mit Druckhaltung durchgeführt. Man legte das zu oxidierende Wachs vor und erwärmt auf 160°C. Nachdem das Wachs geschmolzen war, wurde der Rührer eingeschaltet und Luft (30 l/h kg) durchgeleitet. Die Reaktion wurde beim Erreichen der gewünschten Säurezahl abgebrochen, das oxidierte Wachs abgelassen und analysiert.

45

Bei-spiel	Fp [°C]	Härte [bar]	Visk. 140°C] [°C]	Säurezahl 1) [g KOH/g]	Ausgangswachs
1	121,5	730	125	20,5	1
1V	117,2	660	150	20,5	1V

50

- 1) gemessen nach DIN 53402

Anwendungsbeispiele

- 55 20 Teile Oxidatwachs aus den Beispielen 1,1 V wurden mit 2 Teilen Morpholin und 5 Teilen Olein in 68 Teilen Wasser versetzt und im Druckautoklaven 15 min. bei 150°C erhitzt. Die so erhaltene Emulsion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und anschließend eine Probe zur Glanzmessung entnommen. 3 ml der Dispersion wurden in 60 µm Kastenrakel gefüllt und auf Leder aufgetragen; nach dem Tragen wurden dann die Glanzwerte [85°] gemessen (Gerät der Fa. Dr. Lange, UME-2-Gerät)
- 60 ohne Beschichtung: 5,8
mit Disp. aus Beispiel 1: 8,6
mit Disp. aus Beispiel 1V: 6,4.

Patentansprüche

65

1. Oxidierte Wachse erhältlich durch Oxidation von, mittels Metallocenkatalyse erhältlichen, Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol.
2. Oxidierte Wachse nach Anspruch 1, wobei als Polyolefine Ethylenhomo- oder Copolymerivate verwendet werden.

werden.

3. Oxidierte Wachse nach den Ansprüchen 1 oder 2, wobei das Verhältnis aus Säurezahl zu Verseifungszahl der oxidierten Wachse im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 4 liegt.
4. Verfahren zur Herstellung von oxidierten Polyolefinwachsen durch Oxidation von Polyolefinen eines Molekulargewichts M_w im Bereich von 1000 bis 40 000 g/mol mit sauerstoffhaltigen Agenzien bei einer Temperatur im Bereich von 140 bis 350°C, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefine solche einsetzt, die mittels Metallocenkatalyse erhältlich sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als sauerstoffhaltige Agenzien Luft verwendet.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyolefine Ethylenhomopolymerisate verwendet.
7. Verwendung von oxidierten Wachsen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in oder als Überzugsmassen.
8. Verwendung von oxidierten Wachsen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in oder als Bodenpflegemittel.
9. Verwendung von oxidierten Wachsen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 in oder als Überzugsmassen für Zitrusfrüchte.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -